

УДК 541.64:539.2:536.7

СОРБЦИЯ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОН – ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

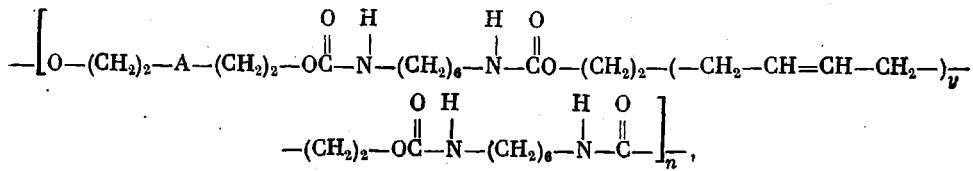
*Никиторова Г. Г., Чалых А. Е., Матвеев В. В.,
Сторожук И. П., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.*

Исследованы сорбция, термодинамическая устойчивость, структура и поверхностные характеристики полиблочного полисульфон – полибутадиенового сополимера поликонденсационного типа. Обнаружена специфика сорбционного поведения полиблочного сополимера при малых содержаниях полибутадиена. Удельная поверхность полиблочного сополимера составляет $60\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$. Межфазное натяжение на границе в полиблочном сополимере составляет $10\text{--}12 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$. Оно близко к экспериментальному значению для смесей соответствующих гомополимеров.

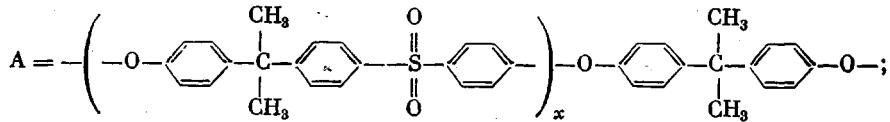
Многочисленные работы последних лет [1–4] показали, что в области создания композиционных материалов на основе смесей полимеров и блок-сополимеров (БСП) наибольший интерес представляют системы, в которых сочетаются компоненты, находящиеся в различных физических и фазовых состояниях. Для БСП это проявляется, в частности, при соединении жесткого и эластичного блоков. Низкая термодинамическая совместимость, с одной стороны, и различные физические состояния, с другой, приводят, как правило, к появлению в таких системах дисперсной структуры, не наблюдаемой при смешении гомополимеров [1]. Так, для трехблочного сополимера стирола с бутадиеном (СБС) описаны суперкрикристаллы и ламелярные структуры. Для полиблочных сополимеров специфична неупорядоченная структура, представляющая собой сочетание цилиндрических и сферических элементов [4, 6]. Было отмечено, что чем больше взаимная несовместимость компонентов, тем более совершенные дисперсные структуры возникают при формировании пленок из растворов [1]. Очевидно, что для получения материалов с желаемыми свойствами и для выявления новых областей их применения необходимо детальное изучение структурно-морфологических и термодинамических характеристик, а также определение величины поверхностной энергии на границе раздела фаз для БСП различного строения. Работы такого рода немногочисленны и ограничены системами полиарилат – полидиметилсилоксан [6], полисульфон – полидиметилсилоксан [7] и поликарбонат – полидиметилсилоксан [5].

В данной работе приведены результаты изучения фазовой структуры, оценки термодинамической устойчивости и определения межфазного натяжения на границе фаз в полисульфон – полибутадиеновом сополимере (ПСБ) [8] с целью выяснения, насколько общими являются закономерности, установленные ранее [6].

Исследовали БСП, а также олигомеры и гомополимеры ароматического полисульфона (ПСН) и полибутадиена (ПБ). ММ олигомеров соответствовали ММ блоков в ПСБ. Образцы ПСБ с регулярным чередованием блоков ПСН и ПБ, содержащие 13–71 вес.% ПБ, были получены путем взаимодействия олигобутадиена с концевыми изоцианатными группами и олигосульфона с концевыми спиртовыми группами. Общая структурная формула представлена ниже.



где



$$x=5, 10, 30; y=36, 74, 105.$$

Некоторые характеристики ПСБ приведены в таблице.

Исследования фазовой структуры и термодинамических характеристик БСП проводили на пленках, полученных из 5%-ных растворов в хлороформе. Для определения термодинамической устойчивости, фазовой структуры и поверхностной энергии использовали методы сорбции, электронной микроскопии и определения поверхностного натяжения.

Некоторые характеристики ПСБ

Содержание ПБ, %	M · 10 ⁻³ блоков		M _w [*] · 10 ⁻⁴ БСП	Удельная поверхность F, м ² /г		Межфазное натяжение σ ₁₂ · 10 ³ , Дж/м ²
	ПБ	ПСН		по репликам	по тонким пленкам	
13	2	13,6	—	—	—	—
23	4	13,6	11,35	86	—	—
30	2	4,7	5,86	—	—	—
44	2	2,5	—	63	104	13
61	4	2,5	6,60	84	61	10
71	11,4	4,7	—	—	—	—
0	—	80	8	—	—	42
100	20	—	20	—	—	38
						(cos θ ~ 0,88)

* Авторы благодарят А. И. Кузнецова (ОИХФ АН СССР) за определение ММ.

Сорбцию паров растворителя на пленках полимеров исследовали на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,9–1,1 мг/мм при 25° в интервале активностей паров растворителя 0,05–0,97. В качестве сорбатов использовали общий хороший растворитель – хлороформ (параметры взаимодействия его с полисульфоном и с ПБ составляют 0,30 и 0,28 соответственно) и селективный для ПБ растворитель – гексан ($\chi=0,46$). На основании изотерм сорбции рассчитывали свободную энергию смешения блоков в БСП ΔG_x по методу, предложенному в работах [6, 9, 10]. Эта величина характеризует термодинамическую устойчивость БСП.

При электронно-микроскопическом исследовании для выявления структурно-морфологических особенностей образцов использовали метод снятия реплик с протравленной в плазме кислородного разряда поверхности; условия травления не отличались от описанных в работе [11]. Полученные результаты сопоставляли с исследованием этих же образцов методом тонких пленок, контрастированных OsO_4 , приведенным в работе [12]¹. Величины удельных поверхностей F рассчитывали по микрографиям, используя метод секущих [13, 14]. В таблице приведены результаты расчетов по репликам и тонким пленкам (при расчете по тонким пленкам рассматривали частицы, имеющие наибольший контраст).

Для расчета межфазного натяжения в системе ПСН–ПБ (в смеси и в БСП) были использованы два подхода.

Первый подход состоял в расчете межфазного натяжения смесей² ПСН и ПБ по уравнению Юнга $\sigma_1=\sigma_2 \cos \theta + \sigma_{12}$, где σ_1 – поверхностное натяжение твердого тела (в данном случае пленки ПСН), которое определяли по краевым углам смачивания пленки водой и иодистым метиленом [15] и рассчитывали по формулам, приведенным в работе [16]; σ_2 – поверхностное натяжение жидкости (в данном случае олигобутадиена с $M_w=2 \cdot 10^3$), которое определяли методом взвешивания капель

¹ Авторы благодарят Т. М. Бабчинцер за предоставление некоторых микрофотографий.

² Авторы благодарят В. М. Рудого (ИФХ АН СССР), под руководством которого были проведены эти эксперименты.

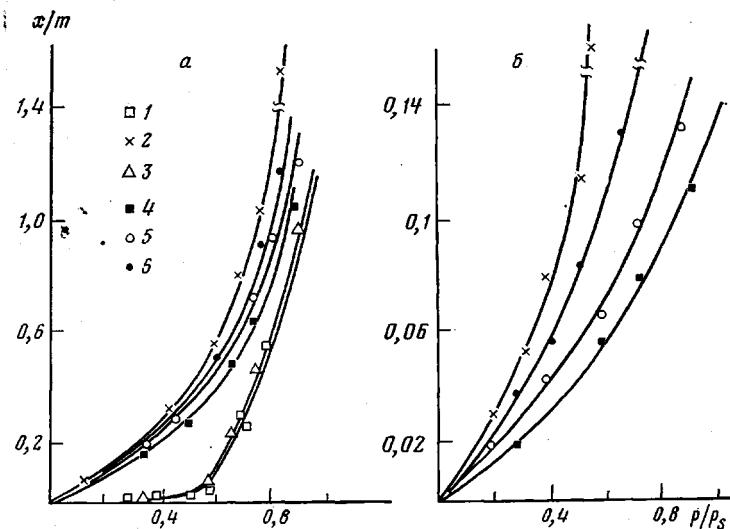


Рис. 1. Изотермы сорбции хлороформа (а) и гексана (б) ПСН (1), ПБ (2) и БСП, содержащими 23 (3), 30 (4), 55 (5), 71% ПБ (6)

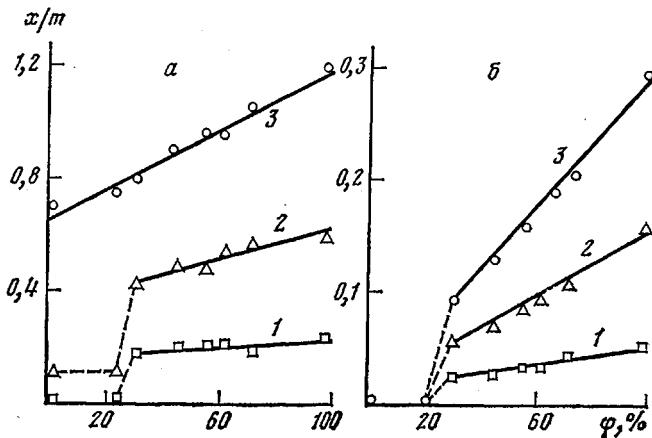


Рис. 2. Зависимость количества поглощенного хлороформа (а) и гексана (б) от содержания ПБ при активности пара растворителя 0,3 (1), 0,6 (2) и 0,8 (3)

[17, 18]; \$\theta\$ – краевой угол смачивания пленки ПСН олигобутадиеном; \$\sigma_{12}\$ – межфазное натяжение на границе раздела фаз ПСН и олигобутадиена.

Другой метод оценки межфазного натяжения в блок-сополимерах предложен в работе [6] и применен нами для расчета межфазного натяжения исследованных БСП. При расчете \$\sigma_{12}\$ исходили из предположения, что вся свободная энергия смещения блоков в блок-сополимерах определяется их избыточной поверхностной энергией \$\Delta G_n\$. Поскольку \$\Delta G_n = \sigma_{12}F\$, то \$\sigma_{12} = \Delta G_n/F\$, где \$F\$ – удельная граничная поверхность в БСП, определяемая по электронно-микроскопическим снимкам.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров хлороформа и гексана гомополимерами и БСП различного состава. Видно, что изотермы сорбции общего хорошего и селективного растворителей ПБ лежат выше других изотерм и имеют вид вогнутой кривой во всей области составов и активностей пара \$p/p_s\$, что характерно для изотерм сорбции полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии [19]. Абсолютная величина сорбционной емкости по хлороформу при всех \$p/p_s\$ выше, чем по гексану, что обусловлено различным термодинамическим средством этих растворителей к ПБ. Изотерма сорбции ПСН лежит ниже всех изотерм и имеет вид, характерный для изотерм сорбции паров неинертных растворителей стеклообразными плотноупакованными полимерами [19]. В области \$p/p_s\$ до 0,5 сорбционная емкость крайне мала, ее возрастание начинается с

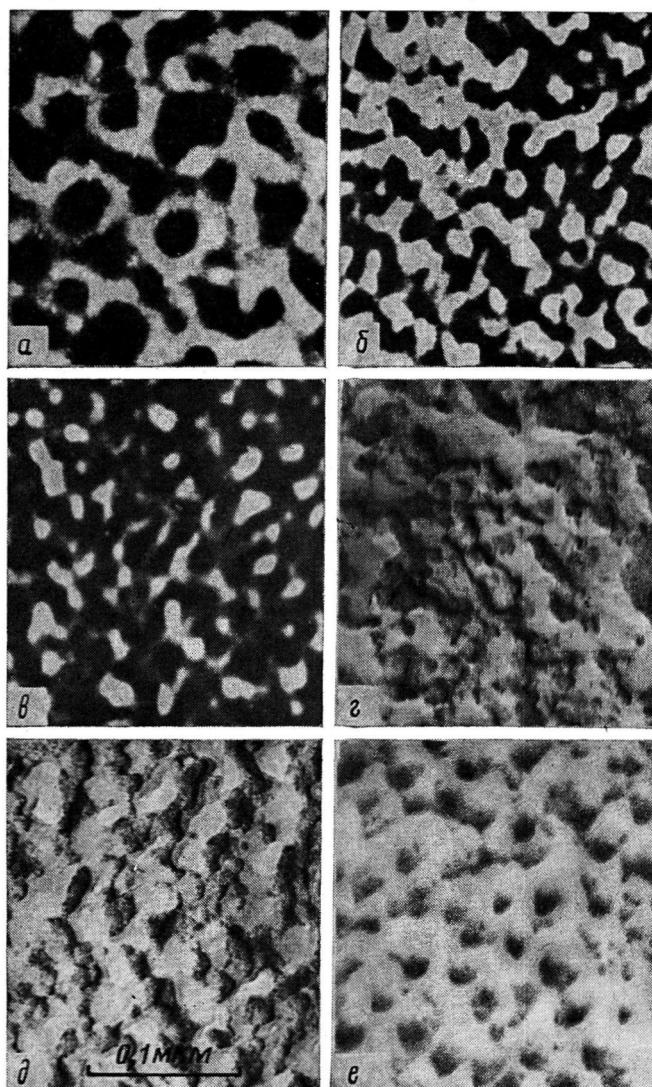


Рис. 3. Электронно-микроскопические микрофотографии образцов БСП, содержащих 23 (а, г), 44 (б, д) и 61% ПБ (в, е): а-е – тонкие пленки, контрастированные; г-е – реплики с проравленной поверхности

$p/p_s=0,5$, и при величине $p/p_s=0,9-0,95$ она сравнима с сорбционной емкостью ПБ по хлороформу. Переход к интенсивной сорбции мы связываем с процессом расстекловывания системы. Существенно, что в БСП с содержанием до 23% ПБ точка начала интенсивной сорбции совпадает с аналогичной точкой для гомополимера ПСН. При $p/p_s>0,5$, когда происходит расстекловывание фазы ПСН, изотермы сорбции хлороформа ПСН и БСП несколько расходятся.

Сорбционная емкость этих БСП по гексану (нерасторителю для ПСН) находится за пределами чувствительности используемой методики, т. е. составляет меньше 0,5%. В соответствии с работой [20] этот результат свидетельствует об отсутствии пористой структуры в ПСН и БСП с содержанием ПБ менее 23%. Изотермы сорбции общего хорошего и селективного растворителей для БСП с содержанием ПБ 30–71% занимают промежуточное положение между изотермами сорбции ПБ и ПСН. В этом интервале составов БСП при всех значениях p/p_s наблюдается единная тенденция: увеличение сорбционной емкости с увеличением содержания ПБ. В области содержания ПБ 23–30% происходит переход от одного типа сорбционного поведения к другому. Особенно четко этот переход

проявляется при построении изотерм сорбции в координатах «сорбционная емкость при различных p/p_0 – состав БСП» (рис. 2).

Подобный характер изменения сорбционной емкости свидетельствует о двух эффектах: во-первых, скачкообразное изменение сорбционной емкости в области содержания ПБ меньше 30% четко выявляет начало обращения фаз в данной системе; во-вторых, совпадение изотерм сорбции в области составов до 23% ПБ и p/p_0 до 0,5 с изотермой сорбции ПСН свидетельствует о снижении сорбируемости низкомолекулярного сорбата эластичным компонентом в области составов БСП, в которой он является дисперсной фазой. Последний эффект может иметь кинетическую и термодинамическую природу. С одной стороны, если коэффициент диффузии сорбата в дисперсионной среде бесконечно мал, то она выполняет роль внешней оболочки для дисперсной фазы, изолирующей ее от взаимодействия с парами растворителя. С другой стороны, изменение объема дисперсной фазы и дисперсионной среды при сорбции паров общего хорошего растворителя существенно различаются, и поэтому в системе, в которой дисперсионная среда – стеклообразный полимер, последний препятствует изменению объема дисперсной фазы.

Таким образом, по данным сорбционных измерений, начало обращения фаз для БСП находится в интервале составов 23–30% ПБ.

Более детальную информацию о структурном состоянии БСП дают электронно-микроскопические исследования. На рис. 3 приведены микрофотографии, демонстрирующие характер фазовой структуры БСП. Можно видеть, что как на тонких пленках, контрастированных OsO_4 , так и на репликах, полученных методом травления, наблюдаются четкие фазовые частицы ПСН, распределенные в матрице ПБ при содержании более 44% ПБ, тогда как при содержании ПБ до 23% фаза ПБ оказывается включением, а непрерывной фазой является ПСН. При сравнении микроструктуры исследованных БСП с полиарилатами – полидиметилсилоксановыми БСП можно видеть, что в то время как в последних наблюдаются четкие сферические образования полиарилата при его содержании менее 40%, в случае ПСБ частицы имеют, как правило, неправильную форму, агрегируют между собой в виде цепочек, вблизи области обращения фаз образуют фрагменты непрерывной структуры, внутри которой оказывается частично захваченная фаза ПБ. После фазового обращения ПСН распределяется в виде отдельных включений с размерами 200–400 Å. Поскольку доля фазовых частиц в этих системах, оцененная по электронно-микроскопическим снимкам, несколько меньше, чем расчетное содержание фазы ПСН, можно предполагать, что часть блоков ПСН растворена в пограничном слое в фазе ПБ.

О частичной совместимости блоков в этом БСП свидетельствует изменение подвижности и T_g блоков, измеренные методом импульсного ЯМР и термомеханическим методом [21, 22]. Взаимная совместимость блоков может возрастать также и в результате значительной их полидисперсности.

Таким образом, по данным электронно-микроскопических измерений начало области обращения фаз находится в том же интервале составов БСП, что и по результатам сорбционных измерений; однако структурное исследование показывает, что эта область достаточно протяженная (от 23 до ~70% ПБ), как и в изученных ранее трех- и полиблочных сополимерах. При содержании 44–61% ПБ методом травления обнаружены структуры типа множественных эмульсий или взаимопроникающих сеток. Сопоставление структурных данных, полученных двумя методами, показывает, что методом тонких пленок окончание обращения фаз, фиксируется при несколько меньшем содержании ПБ (60%), чем методом травления (70%).

Результаты сорбционных измерений, как показано в работах [6, 23], могут быть использованы для оценки двух параметров системы: термодинамической устойчивости и поверхностной энергии.

В соответствии с работами [6, 9, 10] из изотерм сорбции определяли свободную энергию взаимодействия БСП различного состава и гомополи-

меров с растворителем и на основании этих данных рассчитывали свободную энергию смешения блоков в БСП ΔG_x .

Зависимость ΔG_x от состава приведена на рис. 4. Можно видеть, что во всей области исследованных составов ΔG_x лежит в области положительных значений, что свидетельствует о несовместности компонентов, однако значение этой величины меньше, чем в том случае, когда компоненты полностью несовместимы [6, 23].

Согласно работе [23], положительная величина ΔG_x – это работа, которую нужно затратить для полного смешения блоков друг с другом, т. е.



Рис. 4. Зависимость свободной энергии смешения от содержания ПБ в БСП. Штриховой линией показано начало области обращения фаз

для образования однофазного блок-сополимера. Она равна и противоположна по знаку свободной энергии разделения блоков, т. е. свободной энергии процесса сегрегации, что позволяет количественно характеризовать наиболее специфичные особенности блок-сополимеров.

Точки, соответствующие содержанию ПБ более 44%, хорошо ложатся на кривую, тогда как экспериментальные точки при содержании ПБ менее или равном 23% дают существенное отклонение от этой зависимости, что связано с рассмотренными выше иными сорбционными характеристиками фазовых включений ПБ. Поскольку частицы ПБ как дисперсная фаза не участвуют в процессе сорбции, расчет ΔG_x в этой области составов некорректен.

На основании значений ΔG_x и величин удельных поверхностей F было оценено межфазное натяжение в БСП, составляющее $10-12 \cdot 10^{-3}$ Дж/см², в то время как для смеси соответствующих гомополимеров оно равно $8-10 \cdot 10^{-3}$ Дж/см² (таблица). Для сравнения укажем, что σ_{12} для смеси полиарилата с полидиметилсилоксаном составляет $41 \cdot 10^{-3}$ [6]; для смесей полидиметилсилоксана с полиэтиленоксидом $9,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/см² [4] и для смеси полидиметилсилоксана с ПВА $7,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/см² [4].

Таким образом, поверхностное натяжение в БСП оказалось близким к поверхностной энергии, рассчитанной по краевым углам смачивания для смесей гомополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1871.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры, М.: Мир, 1980, с. 478.
3. Кулезин В. М. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 304.
4. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1.
5. Kambour R. P. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 8, p. 573.
6. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Г. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
7. Noshay A., Matzher M., Merriam C. N. J. Polymer Sci. A, 1971, v. 9, № 7, p. 3147.
8. Сторожук И. П., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Коган А. С., Карпачева Е. В., Сергеев В. А., Синайский А. Г., Соколов Л. Б., Ткаченко А. С. А. с. 668 306 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 37.
9. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
10. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова Н. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2766.
11. Киселев М. Р., Э. И. Левко, Лукьянович В. М. Заводск. лаб., 1966, № 32, с. 201.
12. Бабчицер Т. М., Генин Я. В., Сторожук И. П., Каменский А. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с.
13. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.
14. Разинская И. Н., Батуева Л. И., Штаркман Б. П. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 2, с. 291.

15. Bigelow W. C., Pickett D. L., Zisman W. A. J. Colloid Sci., 1946, v. 1, p. 513.
16. Owens D. K., Wendt R. C. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 8, p. 1741.
17. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 92.
18. Judan L. Lando, Howard T. Oakley. J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 25, № 4, p. 526.
19. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 506.
20. Тагер А. А., Цилингрина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 152.
21. Пестряев Е. М., Сторожук И. П., Филиппенкова М. В., Аксенов А. И., Роговина Л. З., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2276.
22. Никифорова Г. Г., Фатеев И. И., Левин Е. И., Ким В. А., Сторожук И. П., Роговина Л. З., Валецкий П. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2203.
23. Тагер А. А., Адамова Л. В., Колмакова Л. К., Нохрина Н. Н., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Сторожук И. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2040.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
21.XII.1982

SORPTION, STRUCTURE AND THERMODYNAMIC STABILITY OF POLYSULFONE - POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS

*Nikiforova G. G., Chalykh A. Ye., Matveev V. V.,
Storozhuk I. P., Rogovina L. Z., Slonimskii G. L.*

Summary

Sorption, thermodynamic stability, structure and surface characteristics of poly-block polysulfone - polybutadiene copolymer of polycondensational type have been studied. The specificity of sorptional behaviour of polyblock copolymer at low content of polybutadiene is shown. The specific surface of polyblock copolymer is equal to $60\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$, interphase tension is equal to $(10\text{-}12) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. The last value is close to the experimental value for blends of corresponding homopolymers.